

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月2日 (02.10.2003)

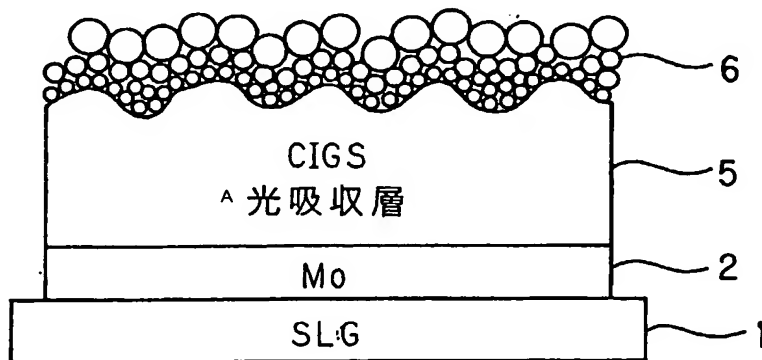
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/081684 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 31/042, 21/368 (74) 代理人: 鳥井 清 (TORII, Kiyoshi); 〒231-0007 神奈川県 横浜市 中区 弁天通り 2 丁目 2 5 番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03500
- (22) 国際出願日: 2003年3月24日 (24.03.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-129381 2002年3月26日 (26.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区 南青山 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木 誠志 (AOKI, Satoshi) [JP/JP]; 〒350-1381 埼玉県狭山市 新狭山 1 丁目 1 0 番地 1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Saitama (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOUND THIN-FILM SOLAR CELL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 化合物薄膜太陽電池およびその製造方法



A ...CIGS LIGHT ABSORPTION LAYER

(57) Abstract: A compound thin-film solar cell comprising a back side electrode and, superimposed thereon in sequence, a light absorption layer constituted of a p type compound semiconductor and an n type buffer layer for heterojunction. In the formation of the buffer layer, fine particles are deposited while the light absorption layer is immersed in an aqueous solution according to the CBD technique. At that time, in particular, the size of deposited fine particles is changed from small to large while the temperature of the aqueous solution is changed from low to high, so that even when the buffer layer is formed of an InS material which is of small band gap and restricts transmission of short wave

side radiation, not only is the light transmission factor high but also the adherence to light absorption layer and the matching to transparent electrode are enhanced.

(57) 要約: 裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、バッファ層を形成するに際して、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その場合、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズを小から大に変化させるようにして、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料を用いてバッファ層を形成しても、光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良くなるようにする。

## 明 細 書

## 化合物薄膜太陽電池およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、裏面電極上に形成された p 型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

## 背景技術

第 1 図は、一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示している。それは、SLG（ソーダライムガラス）基板 1 上に裏面電極（プラス電極）となる Mo 電極 2 が成膜され、その Mo 電極 2 上に p 型の光吸収層 5 が成膜され、その光吸収層 5 上にヘテロ接合のための n 型のバッファ層 6 を介して透明電極（マイナス電極）7 が成膜されている。

その化合物半導体による薄膜太陽電池における光吸収層 4 としては、現在 18 % を超す高いエネルギー変換効率を得られるものとして、Cu, (In, Ga), Se をベースとした I-III-VI<sub>2</sub> 族系の Cu (In+Ga) Se<sub>2</sub> による CIGS 薄膜が用いられている。

従来、この種の化合物薄膜太陽電池におけるバッファ層として、溶液から化学的に II-VI 族化合物半導体である CdS 膜を成長させることにより、CIS 光吸収層と最適なヘテロ接合を得ることができるようにしている（米国特許第 4 6 1 1 0 9 1 号明細書参照）。

また、従来、有害物質である Cd を含まない高い変換効率のヘテロ結合を得ることができるバッファ層として、Zn を採用したものがある（特開平 8-3 3 0 6 1 4 号公報参照）。

このような従来の化合物薄膜太陽電池では、p 型化合物半導体である光吸収層と n 型半導体であるバッファ層の組成が全く異なるために、その接合に欠陥が生じやすいものになっている。

そして、溶液に光吸収層を浸す際に光吸収層への Zn 成分の拡散と ZnS の成膜とが同時に進行するので、光吸収層の結晶性やその表面状態によって変換効率

のバラツキを生じやすいものになっている。

また、従来、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系(InS, InO, InOH)のバッファ層を形成するようにして、組成の均一性および再現性の改善を図るようにしたものが開発されている(Solar Energy Materials & Solar Cells 69 2001 131-137の文献参照)。

このように、CIGS薄膜による光吸収層に対する良好なヘテロ接合を得るために、CBD法によってInS系のバッファ層を形成するのでは、一般的にInSはバンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいので、太陽電池としてJsc特性の点で不利になってしまうという問題がある。

#### 発明の開示

本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、光吸収層を水溶液に浸してCBD法によるバッファ層を形成するに際して、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料を用いても、InSの微粒子が堆積した構造によって光の透過率を良くすることができるようにするべく、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにしている。

そして、その際、特に本発明では、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしている。

また、本発明は、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、バッファ層がn型半導体材料の微粒子の堆積層からなバッファ層を設けるようにしている。

そして、その際、特に本発明では、n型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしている。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、一般的な化合物半導体による薄膜太陽電池の基本構造を示す正断面

図である。

第2図は、SLG基板上に裏面電極および光吸収層を形成するまでの製造過程を示す図である。

第3図は、光吸収層上にバッファ層および透明電極を形成するまでの製造過程を示す図である。

第4図は、本発明によるCBD法によってバッファ層を形成する際の水溶液の温度変化の状態を示す特性図である。

第5図は、本発明によるCBD法によって光吸収層の表面に形成されるバッファ層のInS微粒子による成膜状態を示す正断面図である。

発明を実施するための最良の形態

第2図および第3図は、化合物薄膜太陽電池の製造過程を示している。

まず、第2図に示すように、SLG（ソーダライムガラス）基板1上に裏面電極としてのMo電極2をスパッタリングにより成膜する。次いで、そのMo電極2上にCIGS薄膜による光吸収層5を作製するに際して、先にIn単体ターゲットT1を用いた第1のスパッタ工程SPT-1によってIn層32を成膜したうえで、その上に、Cu-Gaの合金ターゲットT2を用いた第2のスパッタ工程SPT-2によってCu-Ga合金層31を成膜して、In層32およびCu-Ga合金層31からなる積層プリカーサ3を形成する。そして、熱処理工程HEATにおいて、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理することにより、CIGS薄膜による光吸収層5を作製する。

このように、Mo電極層2上にIn層32を設けたうえで、その上にCu-Ga合金層31を設けて積層プリカーサ3を形成するようにしているので、Mo電極層2との界面における元素の固層拡散による合金化を抑制することができる。そして、その積層プリカーサ3をSe雰囲気中で熱処理してセレン化する際に、Mo電極層2側にIn成分を十分に拡散させることができるとともに、拡散速度の遅いGaがMo電極層2との界面に偏析して結晶性の悪いCu-Ga-Se層が形成されることがないようにして、均一な結晶による高品質なP型半導体のCu(In+Ga)Se<sub>2</sub>によるCIGSの光吸収層5を作製することができる。

したがって、Mo電極層2との界面に、結晶性が悪くて構造的に脆く、かつ導

電性を有する異層（Cu-Ga-Se層）が偏析するようなことがなくなり、Mo電極層2との密着性が高くて構造的に強固な、しかもセル間でリークをきたして電池特性が劣化することのない品質の良い光吸収層を得ることができるようになる。

次に、第3図に示すように、p型の光吸収層5とのヘテロ接合をとるためにn型のバッファ層6を形成する。そして、そのバッファ層6上にZnSなどからなる透明電極7をスパッタリングにより成膜する。

本発明は、特に、バッファ層6を形成するに際して、湿式のCBD法を採用して、塩化インジウムとチオアセトアミドの水溶液を用いて、InS系のバッファ層を成膜させるようにしている。

実際には、水溶液として、3塩化インジウム4水和物（ $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）0.01M/lと、チオアセトアミド（ $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ）0.30M/lとの2液を1:1の割合で混合したものを用いる。

そして、その水溶液を用いて、CBD法によるバッファ層6の形成が、第4図に示す処理工程にしたがって、以下のようにして行われる。

まず、第1段階として、室温 $T_1^\circ\text{C}$ で、水溶液中に光吸収層5の面を浸して、水溶液を撪はんしながら、設定時間（5～10分間） $t_1$ のあいだその状態を保持する。水溶液の撪はんは、以後バッファ層6の成膜が終了するまで持続される。

第2段階として、水溶液中に光吸収層5の面を浸した状態のままで、水溶液の温度を所定時間（約10分間） $t_2$ かけて設定温度 $T_2^\circ\text{C}$ （ $60^\circ\text{C}$ 程度）にまで上昇させる。

次いで、第3段階として、水溶液を設定温度 $T_2^\circ\text{C}$ に維持しながら、水溶液中に光吸収層5の面を浸し続けて、昇温後所定時間（約40分間） $t_3$ の経過をまってバッファ層6の成膜を終了する。そして、成膜されたバッファ層6の純水によるオーバーフロー洗浄を行う。

このような段階的な処理工程をとることによって、第1段階ではInSによる小さな微粒子が堆積した膜が形成され、第2段階では先の第1段階よりも大きなInSによる微粒子状の膜が重ねて形成され、第3段階ではさらに第2段階よりも大きなInSによる微粒子状の膜が重ねて形成されるようになる。

このことは、以下のようにして考えられる。

水溶液は、室温では、わずかにチオアセトアミド溶液による薄茶色をしたほとんど透明な色をしている。

水溶液中でのコロイド成長によって I n S の微粒子が堆積することによってパッファ層 6 が形成される過程としては、以下のとおりである。

水溶液は昇温とともに白濁し、その白濁は反応が進行するにしたがって濃い白濁から次第に黄色へと変色してくる。I n S 自体はオレンジ色の固体であることから、水溶液の白濁は I n S 結晶が液中で成長しているものと考えられる。また、白濁色から黄色へと変色することから、水溶液中で I n S の微粒子が次第に大きく成長しているものと考えられる。

すなわち、白濁色のコロイドは微粒子のサイズが黄色の光の波長に比べて小さいためである。黄色のコロイドは、粒子が成長して I n S としてのオレンジ色の光を反射できるサイズとなるためである。

また、白濁色から黄色への変色速度は塩化インジウムとチオアセトアミドとの濃度比に関係があり、塩化インジウムの相対濃度が低いと早く変色する傾向にある。

そして、室温で光吸収層 5 の面を水溶液に浸してから昇温するまでの間は膜成長し、その昇温後の白濁した水溶液では膜は成長しないことが判明している。

したがって、第 1 段階から第 3 段階までの処理工程をとることによって、光吸収層 5 の面に形成されるパッファ層 6 が I n S の微粒子のサイズが小から大に変化しながら連続的に分布したものとなるので、第 5 図に示すように、ラフネスの大きな光吸収層 5 の表面に対して密着性良くパッファ層 6 を形成することができ、カバレッジが改善する。

白濁した状態の水溶液では膜が成長しないことの原因として、大径の粒子では光吸収層 5 の表面との接触面積が小さくなるためであると考えられる。また、小径の粒子が接着剤としての役割を果たすことで、膜が成長するものと考えられる。

I n S による微粒子状の膜をパッファ層 6 として用いることの利点としては、以下のことが考えられる。

a. 量子サイズ効果によるバンドギャップの拡張

- b, 粒子表面効果によるバンドギャップの拡張
- c, プラズマダメージに対する耐性の改善
- d, 高抵抗膜であることによるシャントパスの低減

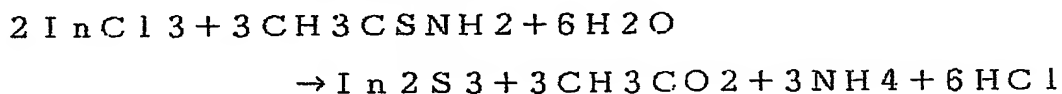
InSはバンドギャップが小さくて、短波長側の光を透過しにくいので太陽電池に用いる場合に効率的に不利であると考えられているが、それを微粒子状の膜とすることでバンドギャップが小さいことによるネガが克服される。

また、本発明では、第1段階から第3段階の処理工程によってバッファ層6を形成するに際して、水溶液のpHの調整を行わせることによって膜質を変化させるようにしている。

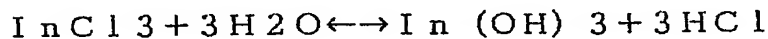
具体的には、第1段階および第2段階の処理工程にあつては水溶液のpHを1～3.5程度にし、第3段階の処理工程では水溶液のpHを3.5～12.0程度にする。

それにより、形成されるバッファ層6の下層部分では水溶液を酸性側に調整することでInSリッチな膜質となり、その上層部分では水溶液をアルカリ側に調整することでInOH・InOリッチな膜質となる。

塩化インジウムとチオアセトアミドとの水溶液のpHを1～3.5程度としたときの反応は、次式のように進行する。



インジウムの3価イオンを含む水溶液ではpHを3.4～12程度にすることで、次式の反応が進行する。



これらの反応を利用することで、水溶液のpHを調整することでバッファ層6の膜質を変化させることができるようになる。

したがって、光吸収層5とバッファ層6との界面とバッファ層6と透明電極7との界面との両方において、以下のように、最適な条件を満たすことができるようになる。

水溶液を酸性側に調整したときに形成されるIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>リッチな膜はカバレッジが良く、光吸収層5の面に対して良好な接合性が得られる。また、透明電極7

の形成過程でのプラズマダメージをバッファ層6との接合界面に到達させないようにするためにはバッファ層6の膜厚を大きくする必要がある。しかし、その際、InSリッチな膜を厚くすることは、InSがバンドギャップが小さい特性を有しているために光の透過率が悪くなるので得策ではない。そのため、水溶液をアルカリ側に調整したとき形成されるIn(OH)<sub>3</sub>・In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>リッチな膜質はバンドギャップが大きくなるとともに、透明導電膜としても使用されることから、透明電極7の形成過程でのプラズマダメージの影響を受けることがないように比較的膜厚を大きくしても、光の透過率を低下させることなく透明電極7との整合性が良くなる。

#### 産業上の利用可能性

このように、本発明によれば、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法にあって、バッファ層を形成するに際して、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにし、その場合、特に、水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料を用いても光の透過率が良く、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性が良いバッファ層を形成することができるようになる。

また、本発明によれば、裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池にあって、n型半導体材料の微粒子の堆積層からなるバッファ層を設け、その際、特に、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造のバッファ層を設けるようにしたもので、バンドギャップが小さくて短波長側の光を透過しにくいInS系材料によるバッファ層を用いても光の透過率が良くなり、また光吸収層との密着性および透明電極との整合性を良くすることができるようになる。

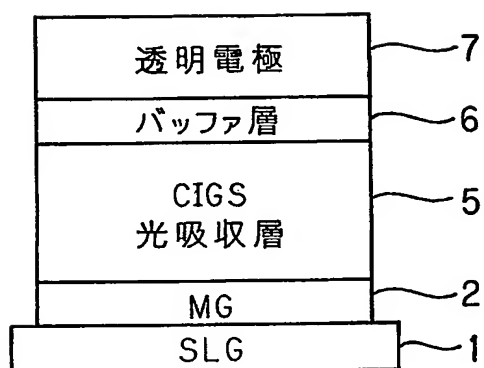


## 請 求 の 範 囲

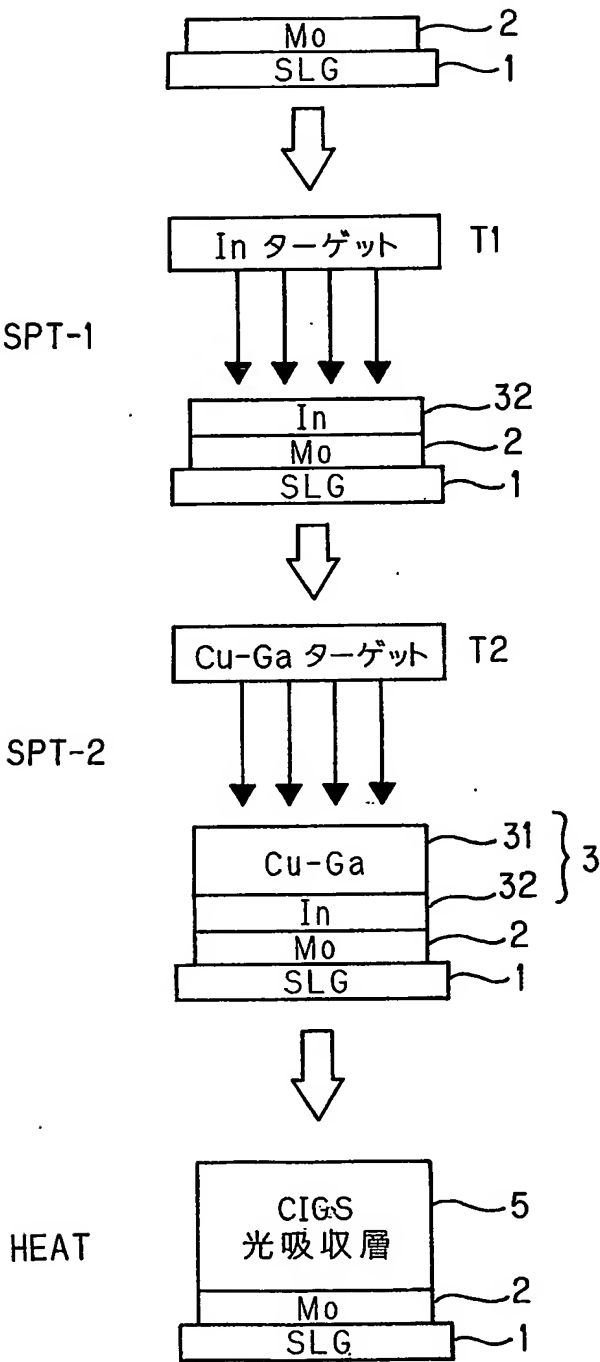
- 1 裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池の製造方法であって、バッファ層を形成するに際して、CBD法により光吸収層を水溶液に浸して微粒子を堆積させるようにした化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 2 水溶液の温度を低から高に変化させながら堆積される微粒子のサイズが小から大に変化するようにしたことを特徴とする請求項1の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 3 塩化インジウムとチオアセドアミドの水溶液を用いて、InS系のバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする請求項1の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 4 水溶液のpHを低から高に変化させながら内部で膜質の異なるバッファ層を形成させるようにしたことを特徴とする請求項1の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 5 第1の設定時間のあいだ室温で水溶液に光吸収層を浸して第1段階の微粒子状の膜を形成する工程と、第2の設定時間のあいだ室温よりも高い所定の温度になるように水溶液を徐々に加熱しながら、光吸収層の面に第1段階よりも大きな微粒子状の第2段階による膜を重ねて形成する工程と、第3の設定時間のあいだ前記所定の温度の水溶液に光吸収層を浸して第2段階よりも大きな微粒子状の第3段階による膜を重ねて形成する工程とをとるようにしたことを特徴とする請求項2の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 6 第3段階の微粒子状の膜を形成するに際して、水溶液のpHが高くなるように調整することを特徴とする請求項5の記載による化合物薄膜太陽電池の製造方法。
- 7 裏面電極上に形成されたp型化合物半導体からなる光吸収層の上にヘテロ接合のためのn型のバッファ層を設けてなる化合物薄膜太陽電池において、バッファ層がn型半導体材料の微粒子の堆積層からなることを特徴とする化合物薄膜太陽電池。

- 8 バッファ層がn型半導体材料の微粒子の堆積層からなり、光吸収層の外方へ向って微粒子のサイズが徐々にまたは段階的に大きくなる構造を有していることを特徴とする請求項7の記載による化合物薄膜太陽電池。
- 9 バッファ層がI n S系のものであることを特徴とする請求項7の記載による化合物薄膜太陽電池。
- 10 バッファ層の下側ほどp Hの低い層が形成され、その上側ほどp Hの高い層が形成されていることを特徴とする請求項7の記載による化合物薄膜太陽電池。

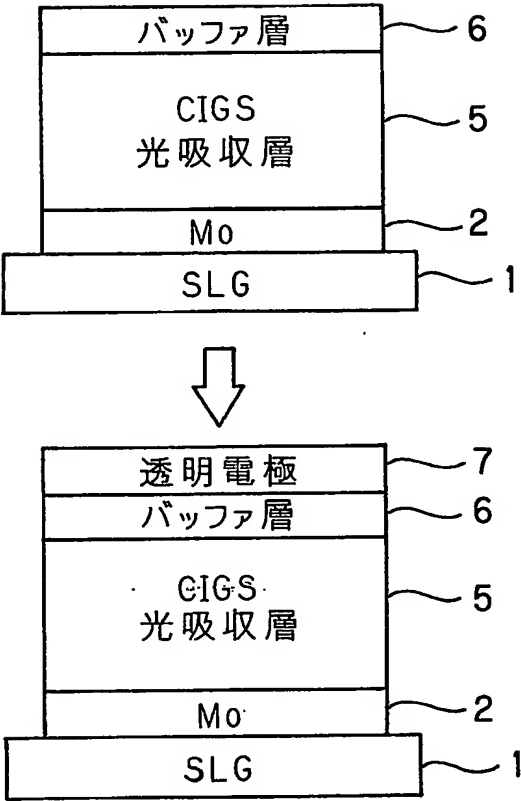
## 第 1 図



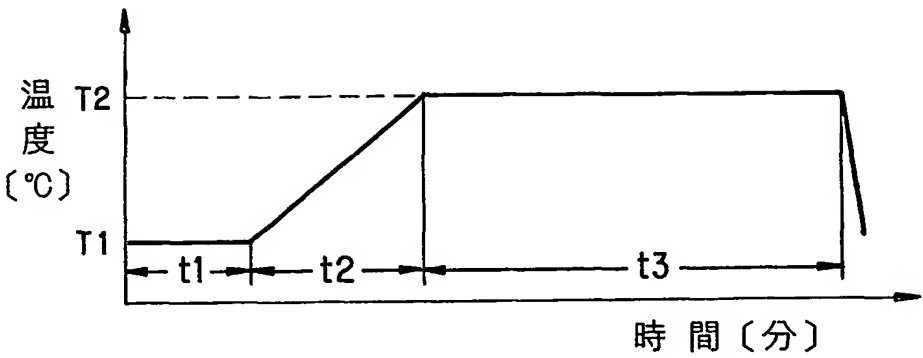
第 2 図



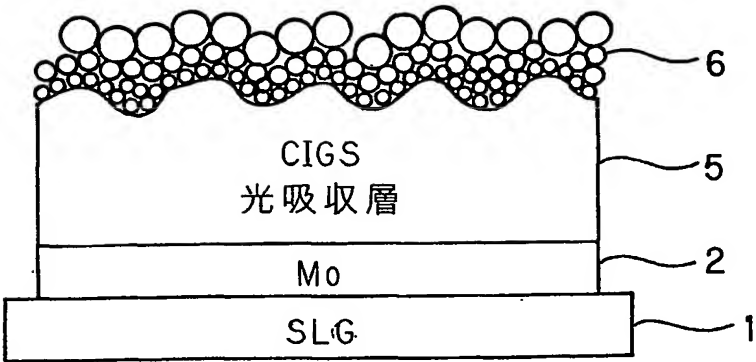
第 3 図



第 4 図



第 5 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/03500

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01L31/042, H01L21/368				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01L31/04-H01L31/078, H01L21/208, 21/368				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X A	Huang et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 69 (2001)131-137, "Study of Cd-free buffer layers using In <sub>x</sub> (OH, S) <sub>y</sub> on CIGS solar cells"	1, 3, 7, 9 2, 4-6, 8, 10		
X A	Bayon et al., Journal of Electrochemical Society, Vol.145, No.8, August 1998, 2775-2779, "Preparation of Indium Hydroxy Sulfide In <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> S <sub>z</sub> Thin Films by Chemical Bath Deposition"	1, 3, 7, 9 2, 4-6, 8, 10		
X A	Hariskos et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 41/42 (1996) 345-353, "A novel cadmium free buffer layer for Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub> based solar cells"	1, 3, 7, 9 2, 5, 8		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td>           * Special categories of cited documents:            "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier document but published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td>           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 20 June, 2003 (20.06.03)		Date of mailing of the international search report 08 July, 2003 (08.07.03)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03500

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	NAKADA et al., IEEE Transactions on electron devices, Vol.46, No.10, October 1999, 2093-2097, "High-efficiency Cadmium-free Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub> thin-film solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers"	1,2,5,7,8 3,9
X A	HASHIMOTO et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 50(1998)71-77, "Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells"	1,2,5,7,8 4,6,10
A	EP 0837511 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 22 April, 1998 (22.04.98), Full text; all drawings & US 6023020 A & JP 10-341029 A	1-10
A	JP 07-240385.A (Ebara Corp.), 12 September, 1995 (12.09.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-10



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 31/042, H01L 21/368

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 31/04 - H01L 31/078,  
H01L 21/208, 21/368

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公案	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Huang et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 69 (2001) 131-137, "Study of Cd-free buffer layers using In <sub>x</sub> (OH, S), on CIGS solar cells"	1, 3, 7, 9 2, 4-6, 8, 10
X A	Bayon et al, Journal of Electrochemical Society, vol.145, No.8, August 1998, 2775-2779, "Preparation of Indium Hydroxy Sulfide In <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> S <sub>z</sub> Thin Films by Chemical Bath Deposition"	1, 3, 7, 9 2, 4-6, 8, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柏崎 康司

2K

3106

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Hariskos et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 41/42 (1996) 345-353, "A novel cadmium free buffer layer for Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> based solar cells"	1, 3, 7, 9 2, 5, 8
X A	Nakada et al, IEEE Transactions on electron devices, vol.46, No.10, October 1999, 2093-2097, "High-efficiency Cadmium-free Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> thin-film solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers"	1, 2, 5, 7, 8 3, 9
X A	Hashimoto et al, Solar Energy Materials and Solar Cells 50 (1998) 71-77, "Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells"	1, 2, 5, 7, 8 4, 6, 10
A	EP 0837511 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 1998.04.22, 全文, 全図 & US 6023020 A & JP 10-341029 A	1-10
A	JP 07-240385 A (株式会社荏原製作所) 1995.09.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10